

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-000558

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C02F 1/04

B01J 49/00

(21)Application number : 10-185598

(71)Applicant : TORAY ENG CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1998

(72)Inventor : KANAMORI TOSHIYUKI
BABA YASUO

(54) TREATMENT OF ION EXCHANGE RESIN REGENERATION WASTE SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve safety by suppressing the metal corrosion of an evaporation apparatus when an ion exchange resin regeneration waste soln. being an alkanolamine-containing acidic waste soln. is evaporated to be conc. to be reduced in wt.

SOLUTION: When an ion exchange resin regeneration waste soln. being an alkanolamine-containing acidic waste soln. is evaporated to be conc. to be reduced in wt., an iron compd. such as ferric chloride is added to the ion exchange regeneration waste soln. as a metal corrosion inhibitor to evaporate and concentrate the waste soln. The evaporated conc. soln. generated at this time is pref. burnt in a liquid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-558

(P2000-558A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000. 1. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 2 F 1/04		C 0 2 F 1/04	D 4 D 0 3 4
B 0 1 J 49/00	Z A B	B 0 1 J 49/00	Z A B D

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-185598

(22) 出願日 平成10年6月15日 (1998. 6. 15)

(71) 出願人 000219314

東レエンジニアリング株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目4番18号

(三井ビル2号館)

(72) 発明者 金森 敏行

静岡県三島市4845番地 東レエンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 島崎 康夫

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レエンジニアリング株式会社内

Fターム (参考) 4D034 AA26 BA01 CA12 CA21

(54) 【発明の名称】 イオン交換樹脂再生廃液の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカノールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発せしめて濃縮減量化するに際し、蒸発装置の金属腐食を抑制し得て安全化が図れるようにする。

【解決手段】 イオン交換樹脂再生廃液に、塩化第2鉄等の鉄化合物を添加せしめて蒸発濃縮処理する。なお、その際において発生する蒸発濃縮液は、液中燃焼するのが好ましい。

(2)

特開2000-558

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカノールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発せしめて濃縮減量化するに際し、前記イオン交換樹脂再生廃液に金属腐食抑制剤を添加することを特徴とするイオン交換樹脂再生廃液の処理方法。

【請求項2】 金属腐食抑制剤が鉄化合物であることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換樹脂再生廃液の処理方法。

【請求項3】 蒸発濃縮液を液中燃焼することとを特徴とする請求項1又は2に記載のイオン交換樹脂再生廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン交換樹脂再生廃液の処理方法、更に詳しくは、アルカノールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発せしめて濃縮減量化するに際し、蒸発装置の金属腐食を抑制し得て安全化が図れる処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、モノエタノールアミン等を吸着した陽イオン交換樹脂を硫酸（塩酸等）で再生処理する際に発生するアルカノールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発させて濃縮減量化せしめることは公知である。

【0003】例えば、特開平9-314128号公報中の段落【0016】には、有機アミンを吸着した陽イオン交換樹脂の再生廃液を加熱して水分を蒸発させ、有機アミンを濃縮する蒸発濃縮を行った後、得られた濃縮液中の有機アミンを気化させると共に濃縮液中の無機塩類を固形物として分離し、気化した蒸気を燃焼して有機アミンを燃焼分解することが記載されている。

【0004】なお、かかるイオン交換樹脂再生廃液は、アルカノールアミンが有機化合物であることからして高濃度のCODが含有されていると共に陽イオン交換樹脂の再生液として用いられる硫酸等が高濃度に含有されている為、生物処理方法や湿式酸化処理方法等のような他の一般的なCOD除去方法では対処し難く、従って、上述のように蒸発濃縮をせざるを得ない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、その場合において、前記公報中の段落【0035】に記載されているように、イオン交換樹脂再生廃液に金属腐食性の強い硫酸等が含有されていることに起因して、その蒸発装置（例えば、フラッシュ缶型の装置等）を高価な耐腐食性材（例えば、チタン材等）で構成しなければならないが、そのような高価な耐腐食性材で構成しても完全に安全であるとは言い切れない。

【0006】本発明は、このような欠点に鑑み、それを解決すべく鋭意検討の結果、かかるイオン交換樹脂再生

2

廃液に、鉄化合物（例えば、塩化第2鉄）等の適当な金属腐食抑制剤を添加して処理すれば良いことを見出し、本発明を完成したものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明に係るイオン交換樹脂再生廃液の処理方法は、請求項1に記載するように、アルカノールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発せしめて濃縮減量化するに際し、前記イオン交換樹脂再生廃液に金属腐食抑制剤を添加することとを特徴とするものである。なお、金属腐食抑制剤は、塩化第2鉄や硫酸第2鉄等の鉄化合物が好ましく、また、蒸発濃縮液は、液中燃焼するのが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、イオン交換樹脂再生廃液を処理対象とするが、この再生廃液は、モノエタノールアミン等を吸着した陽イオン交換樹脂を硫酸等の硫酸で再生処理する際に発生するアルカノールアミン含有酸性廃液である。なお、その濃度や組成は、再生方法等の諸条件により異なるが、通常、アルカノールアミン濃度として1%～2%、硫酸濃度として3%～7%の強酸性廃液である。

【0009】また、かかる再生廃液に金属腐食抑制剤を添加するが、これは、イオン交換樹脂再生廃液の発生箇所や貯留箇所等において適当な混合装置により均一に混合添加せしめたり、或いは、金属腐食抑制剤を溶解した水溶液を蒸発装置に入る直前において管内混合器で均一に混合添加せしめたり、更には、かかる水溶液を蒸発装置の液循環ラインに定置ポンプで注入せしめたりする等、いかなる方法で行ってもよい。

【0010】また、その添加量についても、アルカノールアミン及び硫酸等の濃度や添加する金属腐食抑制剤の種類等の諸条件に対応せしめて所定量を設定することができるが、一般には、金属腐食抑制剤の終量として10ppm～2%、好ましくは10ppm～3000ppm程度を添加すればよい。

【0011】また、金属腐食抑制剤として、塩化第1鉄、塩化第2鉄、硫酸第1鉄、硝酸鉄及び硫酸第2鉄等の鉄化合物が好適である。何故ならば、例えば、チタン材の場合において、かかる鉄化合物を添加することにより、その強い酸化性によってチタン材の表面に一種の酸化被膜である不動腐被膜が形成されてチタンのイオン化（溶出）を防止するといった所謂、電気化学的に不動腐化現象が惹起されるからである。なお、鉄化合物の添加は、その一種又は複数種のいずれであってもよく、また、鉄化合物以外の他の適当な金属腐食抑制剤を選択してもよい。

【0012】更に、蒸発方法についても、特定方法に限定されないが、減圧下で蒸発させるのが好ましく、かつ、その際の温度は減圧度により決定されるが、100

(3)

特開2000-558

3

Torr以下の場合においては60℃～70℃、常圧の場合においては110℃～130℃であればよい。

【0013】また、蒸発装置についても特定のものに限定されない。すなわち、強制循環型、フラッシュ缶型、淹下薄膜型等、いかなる型式のものであってもよい。なお、それらの蒸発缶や伝熱管、更には、その周辺の構成部材（液が接触する箇所の構成部材）を、チタン材、タンタル材、ジルコニウム材、ハステロイC材等の耐腐食性材で構成するのが好ましい。

【0014】同故ならば、それらの耐腐食性材を用いることとイオン交換樹脂再生廃液に金属腐食抑制剤を添加することとの組み合わせにより、金属腐食に対する安全性がより十分になるからである。なお、濃縮倍率についても、アルコールアミンの濃度等により適宜に選択することができるが、一般に10倍～30倍に設定すればよい。

【0015】よって、この処理により、蒸発凝縮水が発生するが、この凝縮水は、塩酸水溶液であって、アルコールアミンの含有がCOD値として10ppm以下であるから、中和処理だけを行って放流することができる。なお、この中和処理は容易に行うことができる。

【0016】一方、濃縮液には、アルコールアミン、塩酸及び金属腐食抑制剤等が高濃度に含有されている。その為、この液を液中燃焼するのが好ましく、これにより、エタノールアミンも燃焼分解せしめることができる。産業廃棄物の発生をほぼ完全に阻止することができる。

【0017】このように、本発明によると、処理が困難視されていたイオン交換樹脂再生廃液を、金属腐食に対する安全性を十分に保ちながら効果的に蒸発処理することができる。なお、金属の腐食性及び各種の剤の腐食抑制効果を確認する為に下記のテストを行った。

【0018】〔テスト1〕…上部にコンデンサを備えた1000mlのフラスコに、モノエタノールアミン1.1%と塩酸3.1%の混合水溶液500mlを入れると共に、この中に、チタン-パラジウム合金製試験片（直径が19mm、長さが50mm、比重が約4.5）を浸漬し、窒素でシールした後、マントルヒータで加熱して80℃に一定に保ち、100時間経過した時点で前記試験片を取り出して重量を計り、試験前の重量に対する変化量（重量減）を求めて下記式により腐食速度V（mm/年）を計算したところ0.13mm/年であった。また、前記試験片表面の光沢が失われ薄茶褐色に変化していた。

【0019】 $V = 87600 \times W \times (1/S) \times (1/H) \times (1/G)$ 。なお、Wは試験片の重量減（g）、Sは試験片の表面積（cm²）、Hは浸漬時間（hr）、Gは試験片の比重（g/cm³）である。

【0020】〔テスト2〕…混合水溶液に、金属腐食抑制剤として塩化第2鉄0.13%を添加したこと以外の条件は、テスト1と同じ条件でテストしたところ、腐食

4

速度Vは0.01mm/年であった。また、その表面状態はテスト前と同じ（変化なし）であった。

【0021】〔テスト3〕…塩化第2鉄に代えて硫酸第2鉄を添加したこと以外の条件は、テスト2と同じ条件でテストしたところ、腐食速度Vは0.02mm/年であった。また、その表面状態はテスト前と同じであった。

【0022】〔テスト4〕…上部にコンデンサを備えた1000mlのフラスコに、モノエタノールアミン20%、塩酸3.1%の混合水溶液500mlを入れると共に、この中に、金属腐食抑制剤として硫酸第1鉄800ppm（asFe）を添加し、そして、これにチタン-パラジウム合金製試験片（直径が19mm、長さが50mm、比重が約4.5）を浸漬し、窒素でシールした後、マントルヒータで加熱して50℃に一定に保ち、100時間経過した時点で前記試験片を取り出して重量を計り、試験前の重量に対する変化量（重量減）を求めて腐食速度Vを計算したところ0.01mm/年であった。

【0023】〔テスト5〕…硫酸第1鉄を添加しないこと以外の条件は、テスト4と同一条件でテストしたところ、腐食速度Vは0.19mm/年であった。また、その表面は変色し荒れた状態であった。

【0024】〔テスト6〕…上部にコンデンサを備えた1000mlのフラスコに、モノエタノールアミン20%、塩酸3.1%の混合水溶液500mlを入れると共に、この中に、金属腐食抑制剤として硫酸第2鉄500ppm（asFe）及び塩化第1鉄500ppm（asFe）を添加し、そして、これにチタン-パラジウム合金製試験片（直径が19mm、長さが50mm、比重が約4.5）を浸漬し、窒素でシールした後、マントルヒータで加熱して80℃に一定に保ち、100時間経過した時点で前記試験片を取り出して重量を計り、試験前の重量に対する変化量（重量減）を求めて腐食速度を計算したところ0.03mm/年であった。また、その表面状態はテスト前と同じであった。

【0025】〔テスト7〕…硫酸第2鉄及び塩化第1鉄を添加しないこと以外の条件は、テスト6と同一条件でテストしたところ、腐食速度Vは0.29mm/年であった。また、その表面の光沢が失われ茶色に変化していた。

【0026】〔テスト8〕…モノエタノールアミンを不添加の塩酸3.1%の水溶液を用いたこと以外の条件は、テスト1と同一条件でテストしたところ、腐食速度Vは、0.02mm/年であった。

【0027】〔テスト9〕…塩酸水溶液に塩化第2鉄0.13%を添加したこと以外の条件は、テスト8と同一条件でテストしたところ、腐食速度Vは0.02mm/年であった。

【0028】〔テスト10〕…塩化第2鉄に代えて塩化

(4)

特開2000-558

5

第2銅を添加したこと以外の条件は、テスト2と同一条件でテストしたところ、腐食速度Vは、0.08mm/年であった。また、その表面が薄茶褐色に変色していた。

【0029】上述のテスト1～7において、金属腐食抑制剤としての鉄化合物を添加しているテスト2、3、4、6における腐食速度Vと、それを添加していないテスト1、5、7における腐食速度Vとを対比して見た場合、前者の腐食速度Vの方がいずれも著しく小さいから、これの方が有利であることがわかる。

【0030】また、上述のテスト10における腐食速度Vと、それを添加していないテスト1、5、7における腐食速度Vとを対比して見た場合、前者の腐食速度Vの方が小さいから、これの方が有利であることがわかる。

【0031】また、上述のテスト10における腐食速度

6

Vと、テスト2、3、4、6における腐食速度Vとを対比して見た場合、前者の腐食速度Vは、後者のそれに比して著しく大きいから、銅化合物は、金属腐食抑制剤として不適当であることがわかる。

【0032】また、上述のテスト8、9からして、鉄化合物は、モノエタノールアミンを含有していない液に対しては金属腐食抑制効果を有していないことがわかる。

【0033】

【発明の効果】上述のように、本発明によると、モノエタノールアミン等を吸着した陽イオン交換樹脂を硫酸（塩酸等）で再生処理する際に発生するアルコールアミン含有酸性廃液であるイオン交換樹脂再生廃液を蒸発せしめて濃縮減量化するに際し、蒸発装置の腐食を抑制し得て安全化が図れると共に産業廃棄物の発生をほぼ完全に阻止することができる。